

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-124941

(43)Date of publication of application : 25.07.1983

(51)Int.CI.

G01N 27/26
G01N 17/00

(21)Application number : 57-007890

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 21.01.1982

(72)Inventor : ZAMA MASATO
OGURO TAKASHI
NAKAMURA MAKOTO
KINOSHITA HIDEJIRO

(54) TESTING METHOD OF INTERGRANULAR CORROSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To detect a chromium lacking layer of a nickel alloy containing the chromium, by finding a polization curve by electric potential carrying out active dissolution of nickel in an aqueous solution containing nitric acid and measuring electric current density of its positive polarization curve.

CONSTITUTION: A nickel alloy containing chromium e.g. called an "Inconel 600" used for a sample. A positive polarization curve is prepared by electric potential carrying out active dissolution by nickel immersing the smaple in an aqueous solution containing nitric acid. The reason why it is set at this electric potential is that only adjacent crystal grain boundary is corroded selectively and a chromium lacking layer is detected easily by polarizing positively by the electric potential carrying out the active dissolution of the nickel because the nickel concentration in a chromium layer is shown the value near the nickel concentration other than this domain. A detected result is decided by measuring current density in an activity domain of the positive polarization curve. In such a method, intergranular corrosion of the nickel alloy containing the chromium having low sensitivity is detected sensitively and test time is shortened.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑫ 特許公報 (B2)

平2-54501

⑬ Int.Cl.⁵

G 01 N 27/26

識別記号

351

庁内整理番号

S 8506-2G

⑭ 公告 平成2年(1990)11月21日

C 8506-2G

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 粒界腐食試験方法

⑯ 特願 昭57-7890

⑯ 公開 昭58-124941

⑯ 出願 昭57(1982)1月21日

⑯ 昭58(1983)7月25日

⑰ 発明者 座間 正人 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

⑰ 発明者 大黒 貴 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

⑰ 発明者 中村 誠 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

⑰ 発明者 木下 秀次郎 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎研究所内

⑯ 出願人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑯ 復代理人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

審査官 河原英雄

⑮ 参考文献 特開 昭53-32090 (JP, A) 特開 昭49-111841 (JP, A)

1

2

⑯ 特許請求の範囲

1 硝酸を含む水溶液中でニッケルが活性溶解を起す電位で分極を行い、クロムを含むニッケル基合金のクロム欠乏層を検出することを特徴とする粒界腐食試験方法。

発明の詳細な説明

本発明は、クロムを含むニッケル基合金の粒界腐食試験方法に関する。

従来、クロムを含むニッケル基合金としては、例えばインコネル600があるが、この合金は優れた耐食性、強度及び加工性を有している。このため、特に厳しい信頼性が要求される各種の熱交換器に用いられている。この合金の優れた耐食性は、その中に含まれているクロム、鉄、およびニッケルに起因するものと考えられる。就中、塩素イオンを含む水溶液中では、この合金はオーステナイト系ステンレス鋼より遙かに優れた耐食性を呈する。しかしながら、インコネル600もステンレス鋼と同様に、高温では炭素の固溶量が大きいが、低温になるとその固溶量が小さくなるため、

過剰な炭素は炭化物の形で粒界析出する。その結果、炭素の析出によって粒界近傍のクロム濃度が低下し、所謂粒界腐食が生じる。従つて、腐食環境が更に悪くなると、粒界腐食や粒界腐食を伴う割れが生じる問題があつた。

このような粒界腐食感受性を調べる腐食試験方法として、沸騰している40%硝酸溶液中に試料を浸漬して腐食させ、試料の重量変化を調べる手段が一般に行われている。この粒界腐食試験方法には、次のような欠点がある。

(1) 沸騰している40%硝酸溶液から有毒ガスが発生するため、有毒ガス吸収装置を別に必要とする。また、沸騰している硝酸溶液は、フラスコ等が割れた際には極めて危険である。

(2) 粒界腐食感受性すなわち銳敏化度が小さい場合には、結晶粒界の近傍だけでなく結晶粒内も腐食するのでその検出が難しい。

(3) 粒界に析出した炭化物を溶解し、必ずしも結晶粒界近傍のクロム欠乏層を検出しない。

(4) 試験時間が長い。

本発明は、かかる点に鑑みてなされたもので、クロムを含むニッケル基合金の粒界腐食感度の小さいものの場合にも、その粒界近傍のクロム欠乏層のみを安全な操作によって敏感に検出し、試験時間を著しく短縮できる粒界腐食試験方法を提供するものである。

即ち、本発明は、硝酸を含む水溶液中でニッケルが活性溶解を起す電位で分極曲線を求め、その陽分極曲線の電流密度からクロムを含むニッケル基合金のクロム欠乏層を検出する粒界腐食試験方法である。

以下、本発明方法について説明する。

本発明方法の対象とする試料は、例えばインコネル600と称せられるクロムを含んだニッケル基合金である。

本発明方法は、陽分極曲線を硝酸を含む水溶液を使用して作製する。従つて、40°C近傍の常温に近い温度で、しかも、比較的低濃度の硝酸水溶液を用いてクロム欠乏層を検出することができるの20で、有毒ガスの発生を阻止して試験操作を安全に行うことができるものである。

陽分極曲線の作製は、ニッケルが活性溶解を起す電位で行う。つまり、クロム層中のニッケル濃度は、それ以外の領域のニッケル濃度に近い値であるので、ニッケルが活性溶解する電位で陽分極することにより、結晶粒界近傍だけが選択的に腐食した（鋭敏化した）所謂クロム欠乏層を容易に検出できるものである。また、陽分極曲線の作製は、2～3時間の短い陽分極時間で行うことができるの25で、試験時間を著しく短縮できるものである。

尚、本発明方法による試験結果の大まかな判定は、陽分極曲線の活性領域での電流密度をもつて行つても良い。また、侵食深さは、2段レプリカ法による透過電子顕微鏡で調べても良い。粒界近傍の侵食の状況は、走査電子顕微鏡で調べても良い。更に、本発明方法は、試料に応力を負荷した状態で長時間陽分極処理を施すことによって、粒界分離型の応力腐食割れ感受性試験にも応用できるものである。

次に、本発明の効果を確認するために行つた実験例について説明する。

実験例 1～4

下記に示す化学組成を有するインコネル600か

らなる試料に1150°Cで15分間水冷処理した試料1と、600°Cで4時間水冷処理した試料2と、市販品の受入れ状態のままのニッケルからなる試料3の夫々に、 $10 \times 10\text{mm}$ の表面部分のみをバフ研磨して他の領域は、タールエポキシ系塗装を2回施した状態で、下記陽分極処理条件の下で硝酸を含む水溶液（実験例1、2）と硫酸を含む水溶液（実験例3、4）の各々に浸漬し、ニッケルが活性溶解を起こす電位で陽分極処理を施し、下記第1表10に示す結果を得た。

I インコネル600の化学組成

| | % |
|------|------------|
| 炭 素 | 0.030 |
| クロム | 15.50 |
| 鉄 | 8.10 |
| シリコン | 0.30 |
| マンガン | 0.35 |
| ニッケル | 残部（不純物を含む） |

II 陽分極処理条件

試料液：1ℓ、温度：第1表参照

対極：白金網

照合電極：飽和カロメル電極

陽分極法：定電位分極法

25mV／3分の段階法（Step by Step法）

第 1 表

| 実験例 | 試験液 | 溶液温度 | 活性溶解電流密度 (mA/cm ²) | | |
|-----|-------------------------------------|------|-----------------------------------|----------|-------|
| | | | ニッケル | インコネル600 | 試料3 |
| | | | 試料1 | 試料2 | |
| 1 | 0.1N HNO ₃ | 25°C | 15 | 0.003 | 0.005 |
| 2 | 1N HNO ₃ | 40°C | 270 | 0.0025 | 0.008 |
| 3 | 1N H ₂ SO ₄ | 25°C | 30 | 1.1 | 2.0 |
| 4 | 0.1N H ₂ SO ₄ | 70°C | 30 | 1.7 | 2.8 |

第1表の結果のうち本発明を適用した実験例1、2の中から実験例2の陽分極曲線を図示したところ第1図に示す結果を得た。同図中、曲線Iは、試料1の陽分極曲線を示し、曲線IIは、試料40の陽分極曲線を示し、曲線IIIは、試料3の陽分極曲線を示す。第1表及び第1図に示す結果から明らかのように、試料1及び試料2の陽分極曲線における活性溶解での電流密度は、試料3の場合に比べて約10⁶倍小さくなっていることが判る。

これに対して本発明方法を適用していない硫酸溶液を使用した実験例3, 4では、試料1, 2と試料3の陽分極曲線の差が小さい。つまり、試料1, 2であるインコネル600の鋭敏化度の違いによる活性溶解での電流密度の差が小さいことから、粒界近傍のクロム欠乏層の検出が困難であることが判る。

実験例 5, 6

実験例1～4で使用した試料1, 2のインコネルと同じ化学組成を有するインコネル600に600°Cで16時間空冷処理を施して試料4を作製した。この試料4を用いて40°Cの1NHNO₃溶液中で、陽分極条件を飽和カロメル電極で200mVで105分間に設定した以外は、実験例1～4と同じ陽分極条件にて陽分極処理を施したところ下記第2表に示す結果を得た(実験例5)。これと比較するために、試料5として市販品受入のミルアニール材を用いた以外は実験例5と全く同様にして陽分極処理を施し、第2表に併記する結果を得た。

第 2 表

| | | 電流密度mA/cm ² (電位200mV VS S.C.E.) | |
|------|-----|---|--------|
| | | 5分後 | 105分後 |
| 実験例6 | 試料5 | 0.0010 | 0.0004 |
| 実験例5 | 試料4 | 0.0045 | 0.0018 |

(注、S.C.E.: 飽和カロメル電極)

陽分極処理後に試料4, 5を透過型電子顕微鏡で観察し、結果粒界の状態を調べたところ第2図A及び同図Bに示す結果を得た。この顕微鏡による観察は、2段レプリカ法によりシャドーイング(shadowing)を45°の角度で行った。

第2図Aに示す結果から明らかなように、本発明方法を適用した実験例5によるものでは、粒界付近1が激しく侵食されているのが、試料5によ

るものでは侵食跡1'は小さく、わずかに侵食されていることが判る。つまり、本発明方法によるものでは、粒界腐食感受性が小さい場合でも敏感にクロム欠乏層を検出して、試験時間を短縮できることが判る。

実験例 7, 8, 9

実験例1～4で用いた試料1, 2と同じ化学組成を有する試料6と市販品受入のままのニッケルからなる試料7とを使用し、700°Cでの加熱時間の違いによる粒界近傍の変化を調べるために、実験例1～4と同様に1N HNO₃水溶液にて試料6、試料7に陽分極処理を施し(実験例7, 8, 9)、電子顕微鏡で観察したところ第3A図乃至Cに示す結果を得た。第3図Aに示す如く、試料6に700°Cで1時間加熱を施したものでは(実験例7)、激しく侵食されているのに対し、試料6に700°Cで100時間加熱処理したものでは(実験例8)、同図Bに示す如く、析出物が見られるだけで粒界近傍に侵食跡はほとんど見られない。これ

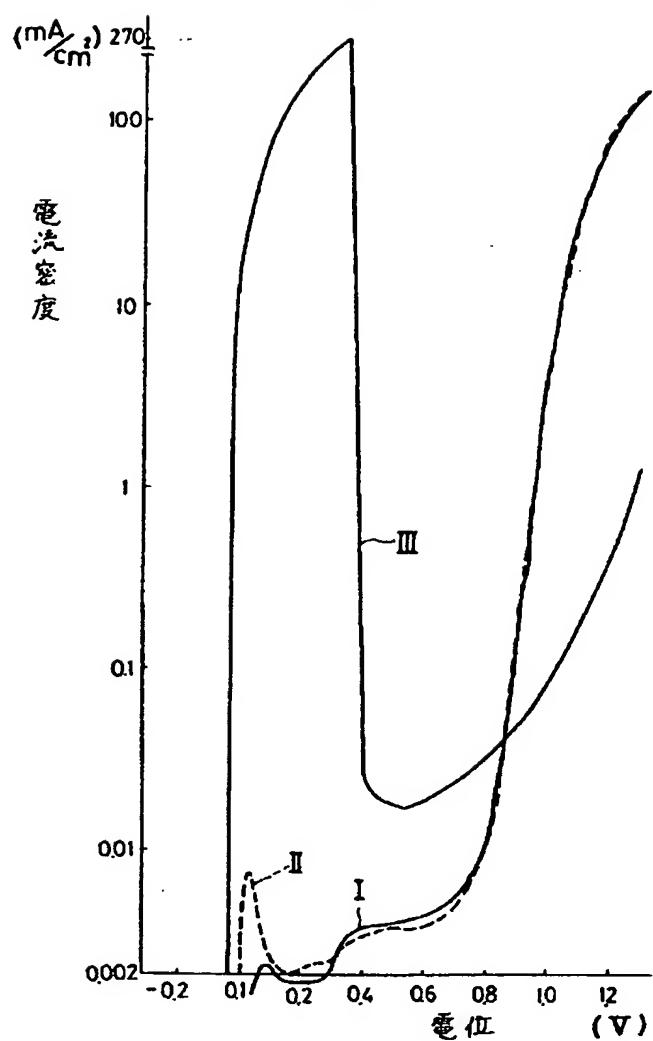
20 に対して、試料7に陽分極処理を施したものでは(実験例9)、同図Cに示す如く、粒界近傍1'がわずかに侵食されているにすぎないことが判る。

以上説明した如く、本発明に係る粒界腐食試験方法によれば、クロムを含むニッケル基合金の粒界腐食感受度の小さいものの場合にも、その粒界近傍のクロム欠乏層のみを安全な操作によって敏感に検出し、試験時間を著しく短縮できる等顕著な効果を奏するものである。

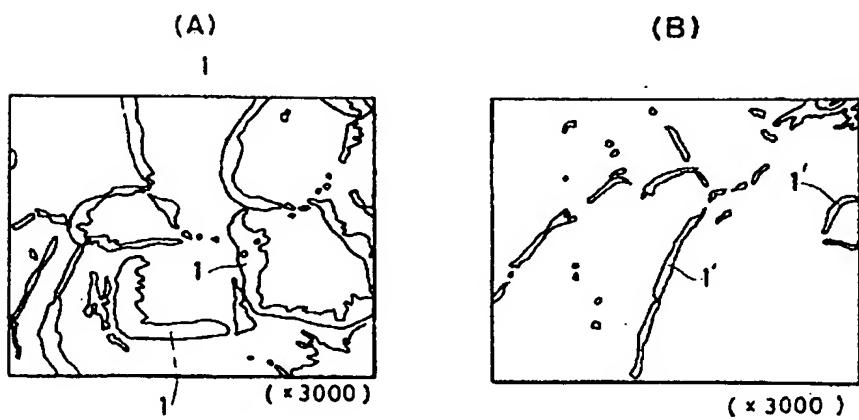
図面の簡単な説明

30 第1図は、陽分極曲線の電流密度と電位との関係を示す特性図、第2図Aは、本発明方法により検出した結晶粒界の状態を示す説明図、同図Bは、従来方法にて検出した結晶粒界の状態を示す説明図、第3図A乃至図Cは、加熱時間の違いによる結晶粒界の状態の相違を示す説明図である。

第1図



第2図



第3図

